

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開平6-256689

(43)【公開日】平成6年(1994)9月13日

(54)【発明の名称】防カビ性塗膜防水材

(51)【国際特許分類第5版】

C09D 5/14 PQM 6904-4J

5/00 PSD 6904-4J

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】FD

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平4-358226

(22)【出願日】平成4年(1992)12月25日

(71)【出願人】

【識別番号】000001373

【氏名又は名称】鹿島建設株式会社

【住所又は居所】東京都港区元赤坂1丁目2番7号

(71)【出願人】

【識別番号】000000952

【氏名又は名称】鯉紡株式会社

【住所又は居所】東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71)【出願人】

【識別番号】000108111

【氏名又は名称】セメダイン株式会社

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-256689

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) September 13 days

(54) [Title of Invention] ANTIMOLD PROPERTY COATING WATERPROOF MATERIAL

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C09D 5/14 PQM 6904-4J

5/00 PSD 6904-4J

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4-358226

(22) [Application Date] 1992 (1992) December 25 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000001373

[Name] KASHIMA CONSTRUCTIVE KK

[Address] Tokyo Minato-ku Motoakasaka 1-2-7

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000952

[Name] KANEBO LTD. (DB 69-053-5489)

[Address] Tokyo Sumida-ku Sumida 5-17-4

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000108111

[Name] CEMEDINE CO., LTD.

【住所又は居所】東京都品川区東五反田4丁目5番9号

(71)【出願人】

【識別番号】000110871

【氏名又は名称】ニチメン株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号

(72)【発明者】

【氏名】寺内 伸

【住所又は居所】東京都調布市飛田給2-19-1 鹿島建設株式会社技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】武井 吉一

【住所又は居所】東京都調布市飛田給2-19-1 鹿島建設株式会社技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】佐々木 正治

【住所又は居所】東京都調布市飛田給2-19-1 鹿島建設株式会社技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】嶋津 忠廣

【住所又は居所】東京都港区元赤坂1-2-7 鹿島建設株式会社建築技術本部内

(72)【発明者】

【氏名】谷本 健夫

【住所又は居所】兵庫県西宮市苔薬園三番町8-17

(72)【発明者】

【氏名】松尾 隆平

【住所又は居所】大阪府大阪市都島区友測町1丁目4番3-607号

【Address】Tokyo Shinagawa-ku Higashi Gotanda 4-Chome 5-9

(71)【Applicant】

【Applicant Code】000110871

【Name】NI JP8 MEN KK

【Address】Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakanoshima 2-2-2

(72)【Inventor】

【Name】Terauchi Noburu

【Address】Inside of Tokyo Chofu City Tobita giving 2-19-1 Kashima constructive KK technology research laboratory

(72)【Inventor】

【Name】Takei good fortune one

【Address】Inside of Tokyo Chofu City Tobita giving 2-19-1 Kashima constructive KK technology research laboratory

(72)【Inventor】

【Name】Sasaki Masaharu

【Address】Inside of Tokyo Chofu City Tobita giving 2-19-1 Kashima constructive KK technology research laboratory

(72)【Inventor】

【Name】Shimazu Tadahira

【Address】Inside of Tokyo Minato-ku Motoakasaka 1-2-7 Kashima constructive KK construction technology headquarters

(72)【Inventor】

【Name】Tanimoto Takeo

【Address】Hyogo Prefecture Nishinomiya City Kurakuen Sanban-cho 8-17

(72)【Inventor】

【Name】Matsuo Takashi flat

【Address】Osaka Prefecture Osaka City Miyakojima-ku Tomobu chi-cho 1-Chome 4-3-607 number

(72)【発明者】

【氏名】 鶴本 隼士

【住所又は居所】 東京都品川区東五反田 4-5-9 セメ
デザイン株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】 牧野 純三

【住所又は居所】 東京都品川区東五反田 4-5-9 セメ
デザイン株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】 林 靖

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島 2丁目2番 2
号ニチメン株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】 乾 有恒

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島 2丁目2番 2
号ニチメン株式会社内

(74)【代理人】

【弁護士】

(57)【要約】

【目的】 第3群のカビ（リゾプス ストロニフェニ
ル）に対して有効な防カビ性塗膜防水材料を提供する。

【構成】 抗菌性金属イオンを担持するゼオライト粒子
、及びベンツイミダゾール誘導体ならびにビス（2-ピ
リジルチオ-1-オキンド）金属塩から選ばれた有機系
防カビ剤を併用する。

【効果】 夫々単独では第3群のカビに対して、生長に
有利な条件下で効果がないが、併用によって顕著な効果
が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌作用を有する金属イオンを担持して
いるゼオライト粒子、及びベンツイミダゾール誘導体
ならびにビス（2-ピリジルチオ-1-オキンド）金属塩
から選ばれた一以上の有機系防カビ剤を含有する防カ
ビ性塗膜防水材料。

(72) [Inventor]

[Name] Tsurumoto Jun loyal retainer

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Higashi Gotanda 4-5-
9 Cemedine Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Makino purity three

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Higashi Gotanda 4-5-
9 Cemedine Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Hayashi Kiyoshi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakan
oshima 2-2-2 Ni jp8 men KK

(72) [Inventor]

[Name] Dry Aritsune

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakan
oshima 2-2-2 Ni jp8 men KK

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Effective antimold property coating waterproof m
aterial is offered vis-a-vis mold (Rhizopus ス jp7 ロニ
phenyl) of third group.

[Constitution] Organic type antimildew agent which is chosen
from zeolite particle, and benzimidazole derivative and the bis
(2- pyridyl thio-1- oxide) metal salt which bear
antibacterial metal ion is jointly used.

[Effect(s)] With respectively alone in growth there is not an e
ffect under beneficial condition vis-a-vis mold of third group, but
marked effect is acquired by combined use.

[Claim(s)]

[Claim 1] Antimold property coating waterproof material whi
ch contains organic type fungicide of one or more which is
chosen from the zeolite particle, and benzimidazole derivative
and bis (2- pyridyl thio-1- oxide) metal salt which bears the
metal ion which possesses antibacterial action.

【請求項2】 上記抗菌性ゼオライト粒子及び上記有機系防カビ剤を夫々0.01～10重量%（塗膜防水材全重量に対し）含有する請求項1記載の防カビ性塗膜防水材

【請求項3】 上記金属イオンが銀イオンである請求項1又は2記載の防カビ性塗膜防水材。

【請求項4】 ベンツイミダゾール誘導体が2-（4-チアゾリル）-ベンツイミダゾール及び2-メトキシカルボニルアミノベンツイミダゾールであり、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）金属塩が亜鉛塩である請求項1～3のいずれか一つに記載の防カビ性塗膜防水材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、構造材料用の防カビ性塗膜防水材、例えば一般の建築物、病院、クリーンルームならびに食品工場などの特殊建屋、及びウォーターフロント地下などでの使用に適した防カビ性塗膜防水材に関する。

【0002】

【従来の技術】 塗膜材を防カビ性にするために各種の有機系防カビ剤を配合した塗膜材が公知である。たとえば、2-ピリジルチオ-1-オキシドまたはその金属塩と2-（4-チアゾリル）ベンツイミダゾールとを組合せた工業用殺菌組成物が公知であり、塗料などに適用するとされている（特公平3-51684号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 公知の防カビ性塗膜防水材は、一応の防カビ性を示すが、カビの繁殖に有利な条件下では或る種のカビ菌に対して有効でないことを本発明者が見出した。本発明の目的は、より広いスペクトルの菌種に有効な防カビ性塗膜防水材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、抗菌作用を有

[Claim 2] Above-mentioned antibacterial zeolite particle and above-mentioned organic type fungicide respectively 0.01 to 10 weight% (In coating waterproof material total weight to confront) were stated in Claim 1 which is contained antimold property coating waterproof material

[Claim 3] Antimold property coating waterproof material which is stated in Claim 1 or 2 where above-mentioned metal ion is silver ion.

[Claim 4] Benzimidazole derivative is 2- (4-thiazolyl)-benzimidazole and 2-methoxycarbonylamino benzimidazole, antimold property coating waterproof material which is stated in any one of Claim 1 to 3 where bis (2-pyridyl thio-1-oxide) metal salt is zinc salt.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention, antimold property coating waterproof material for structural material, for example general construction, the hospital, clean room and foodstuff factory or other special building, regards antimold property coating waterproof material which is suited for use with and water front underground etc.

[0002]

[Prior Art] Coating material which combines various organic type fungicide in order to designate the coating material as antimold property is public knowledge. for example 2-pyridyl thio-1-oxide or industrial sterilization composition which combines with metal salt and 2-(4-thiazolyl) benzimidazole is the public knowledge, it is assumed that it can apply to paint etc, (Japan Examined Patent Publication Hei 3-51684 disclosure).

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Antimold property coating waterproof material of public knowledge shows contingent antimold property, but under beneficial condition the this inventor has discovered fact that it is not effective vis-a-vis the mold microbe of certain kind in propagation of mold. object of this invention is to offer effective antimold property coating waterproof material to microbe type of a wide spectrum.

[0004]

[Means to Solve the Problems] This invention is antimold prop

する金属イオンを担持しているゼオライト粒子、及びベンツイミダゾール誘導体ならびにビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）金属塩から選ばれた一以上の有機系防カビ剤を含有する防カビ性塗膜防水材である。一般に、カビ抵抗性はJIS Z2911に従って評価されている。試験用のカビとしては、下記の5つの群を用いるとされている。

【0005】第1群 (1) アスペルギルス ニゲル FERM S-1

(2) アスペルギルス ニゲル FERM S-2

(3) アスペルギルス テレウス FERM S-3

(4) ユーロチウム トノヒルム FERM S-4

第2群 (1) ペニシリウム シトリナム FERM S-5

(2) ペニシリウム フニコロスム FERM S-6

第3群 (1) リゾプス ストロニフェル FERM S-7

第4群 (1) クラドスポリウム クラドスポリオイデス FERM S-8

(2) オレオパシジウム プルランス FERM S-9

(3) グリオクラジウム ビレンス FERM S-10

第5群 (1) ケトミウム グロボスム FERM S-11

(2) フザリウム プロリフェラーツム FERM S-12

(3) ミロテシウム ベルカリア FERM S-13

下記の実施例に示すように促進試験法として、JIS Z2911よりもカビの栄養源を豊富にして、各種防カビ剤を配合した塗膜防水材の防カビ性を試験したところ、公知の塗膜防水材用防カビ剤のいずれも十分な防カビ性を示さないことが見出された。これを更に詳しく観察したところ、5群の菌種のうち第3群のリゾプス ストロニフェルが塗膜防水材上で著しく繁殖しており、第5群のケトミウム グロボスムが少し繁殖しており、他の第1、2及び4群の菌は繁殖していない事が判った。この第3群のリゾプス ストロニフェルは、第1及び2群の菌に比べると少し弱い、反面、好みに合った基質の上では極めて盛んな成長力を示すと言われている。公知の塗膜防水材用防カビ剤が、富栄養下の促進試験においてリゾプス ストロニフェルに対して殆ど効果がないことは意外である。

erty coating waterproof material which contains organic type fungicide of one or more which is chosen from zeolite particle, and benzimidazole derivative and bis (2-pyridyl thio-1-oxide) metal salt which bear metal ion which possesses antibacterial action. Generally, mold resistance is appraised following to JIS Z2911. As mold for test, it is assumed that group of the below-mentioned 5 is used.

[0005] First group (1) *Aspergillus niger* FERM S-1

(2) *Aspergillus niger* FERM S-2

(3) *Aspergillus terreus* FERM S-3

(4) *Europeanjp8* ウム jp7ノヒ jp11ム FERM S-4

Second group (1) *Penicillium citrinum* FERM S-5

(2) *Penicillium* フニ cloth ム FERM S-6

Third group (1) *Rhizopus* ス jp7ロニフェ jp11 FERM S-7

4th group (1) *Cladosporium* クラドスポリオイデス FERM S-8

(2) *Oreopasidium* pullulans FERM S-9

(3) *Gliocladium* connected ス FERM S-10

5th group (1) *Chaetomium* グロボスム FERM S-11

(2) *Fusarium* professional jp9フエ Ra ツム FERM S-12

(3) *Mirotesium* *Stautonia hexaphylla* Decne. jp11 potassium ア FERM S-13

As shown in below-mentioned Working Example, when antimold property of coating waterproof material which combines various fungicide with nutrient source of mold as abundant as accelerated test method, in comparison with JIS Z2911, is tested, started to be seen that none of fungicide for coating waterproof material of public knowledge has sufficient antimold property is shown. When this is observed furthermore in detail, *Rhizopus* ス jp7ロニフェ jp11 of inside third group of microbe type of 5 group on the coating waterproof material, we were propagated considerably, *Chaetomium* グロボスム of the 5th group a little was propagated, other 1st, as for the microbe of 2 and 4 group it understood that it is not propagated. *Rhizopus* ス jp7ロニフェ jp11 of this third group, when you compare to the microbe of 1st and 2 group, it is a little weaker, but while, it is said that on substrate which is agreeable to the taste quite active growth power is shown. fungicide for coating waterproof material of public knowledge,

【0006】そこで本発明者は、各種防カビ剤の適用法を研究した結果、特定の防カビ剤の組合わせが、第3群と第5群、特に問題となる第3群のカビに対しても有効であることを見出し、上記本発明を完成したものである。本発明で用いる抗菌作用を有する金属イオンを担持しているゼオライト粒子自体は公知であり、例えば特開昭62-243665号公報及び特開昭63-260810号公報に記載されている。抗菌作用を有する金属イオンとしては、銀、銅、亜鉛、水銀、錳、鉛、ビスマス及びカドミウム、好ましくは銀、銅及び亜鉛、あるいはこれらの組合せ、特に銀のイオンである。

【0007】本発明で使用するゼオライト粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水ゼオライト基準）以上であって、ゼオライト構成成分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は14以下、特に11以下のものが好ましい。天然または合成の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン（Analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.6\sim5.6$ ）、チャバザイト（Chabazite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.2\sim6.0$ 及び $6.4\sim7.6$ ）、クリノプテロライト（Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.5\sim10.5$ ）、エリオンイト（Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.8\sim7.4$ ）、フオジャサイト（Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.2\sim4.6$ ）、モルデナイト（Mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.34\sim10.0$ ）、フィリップサイト（Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.6\sim4.4$ ）等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4\sim2.4$ ）、X-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim3$ ）、Y-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9\sim10$ 等）が挙げられ、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

【0008】ゼオライト粒子の平均粒径は、例えば100ミクロン以下、特に0.5～10ミクロンが好ましい。

【0009】金属イオンはゼオライト固体粒子にイオン交換反応により担持されていることが好ましい。特にゼオライト固体粒子のイオン交換容量未満、特にその約90%以下の量の金属イオンでイオン交換されているのが好

[0006] As for this invention, as for result of researching application method of the various fungicide, combination of specific fungicide, discovering the fact that it is effective third group and 5th group, vis-a-vis the mold of third group which becomes especially problem, it is something which completes above-mentioned this invention then. zeolite particle itself which bears metal ion which possesses antibacterial action which issued with this invention is public knowledge, it is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-243665 disclosure and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-260810 disclosure. It is an ion of silver, copper, zinc, mercury, the tin, lead, bismuth and cadmium, preferably silver, copper and the zinc or these combinations and especially silver as metal ion which possesses antibacterial action.

[0007] As for zeolite particle which is used with this invention, specific surface area above the $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (anhydride zeolite reference), as for $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio of zeolite constituent things such as 14 or less and the especially 11 or less is desirable. Each zeolite of natural or synthetic item is usable. Analog jpl1 syn (analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.6\sim5.6$), you can list chabazite (Chabazite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.2\sim6.0$ and $6.4\sim7.6$), clinoptilolite (Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.5\sim10.5$), the erionite (Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.8\sim7.4$), Faujasite (Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.2\sim4.6$) and mordenite (DANA 77.1.6.1) (mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.34\sim10.0$) Phillipsite (Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.6\sim4.4$) etc as for example natural zeolite. These typical natural zeolite are ideal in this invention. typical ones of synthetic zeolite doing, A-type zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4\sim2.4$), X-type zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim3$), you can list Y-type zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim6$) and mordenite (DANA 77.1.6.1) (the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9\sim10$ etc, these synthetic zeolite are ideal as zeolite material of this invention. Especially desirable ones, A-type zeolite of synthesis, the X-type zeolite, are Y-type zeolite and synthesis or natural mordenite (DANA 77.1.6.1).

[0008] As for average particle diameter of zeolite particle, for example 100 micron or less and especially 0.5 to 10 micron are desirable.

[0009] Metal ion being borne by ion exchange reaction is desirable in zeolite solid particle. Under ion exchange capacity of especially zeolite solid particle, ion exchange it is desirable with metal ion of quantity of especially approximately 90% or

ましい。金属イオンを保持させる方法として各種のゼオライトをAg-ゼオライトに転換する場合を例にとり説明する。通常Ag-ゼオライト転換に際しては硝酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、これの濃度は過大にならないよう留意することが好ましい。例えばA-型又はX-型ゼオライト(ナトリウム-型)をイオン交換反応を利用してAg-ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大きい(例えば1~2M AgNO₃使用時は)イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の酸化物等として沈殿析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積はさほど減少しなくても、銀酸化物の存在自体によって殺菌力は低下する。かかる過剰な銀のゼオライト相への析出を防止するためには、銀溶液の濃度をより希釈状態例えば0.3 M AgNO₃以下に保つことが好ましい。もっとも安全なAgNO₃の濃度は0.1以下である。かかる濃度のAgNO₃溶液を使用した場合には得られるAg-ゼオライトの比表面積は元のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌力の効果が最適条件で発揮できる。

【0010】次にゼオライトをCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によっては、前述のAg-ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型又はX-型ゼオライト(ナトリウム-型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1M CuSO₄使用時は、Cu²⁺は固相のNa⁺と置換され、これと同時にゼオライト固相中にCu₂(SO₄)(OH)₄のような塩基性沈殿が析出するためゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅塩の濃度をより希釈状態、例えば0.05M以下に保つことが好ましい。かかる濃度のCuSO₄溶液の使用時には得られるCu-ゼオライトの比表面積は元のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮できる利点がある。

【0011】Ag-ゼオライトならびにCu-ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が2~3Mの付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用するZn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

lowerto be done. You take case where various zeolite are converted to Ag-zeolite as the method which keeps metal ion as example and explain. solution of water soluble silver salt like silver nitrate usually at time of Ag-zeolite conversion is used, but as for this concentration in order not to become the excessive, it is desirable to consider. When for example A-type or X-type zeolite (sodium-type) when converting to the Ag-zeolite making use of ion exchange reaction, silver ion concentration is large, with (At time of for example 1 to 2M AgNO₃ use) ion exchange the silver ion when sodium ion of solid phase it substitutes, simultaneously the precipitation does in zeolite solid phase as oxide etc of silver. Because of this, it decreases porosity of zeolite, as for specific surface area there is a deficiency which is decreased considerably. In addition not decreasing specific surface area particularly, disinfectant strength decreases with existence itself of silver oxide. In order to prevent precipitation to zeolite phase of this excessive silver, it is desirable to maintain from concentration of silver solution below dilute state for example 0.3 M AgNO₃. Though concentration of safe AgNO₃ is 0.1 or less. When AgNO₃ solution of this concentration is used, specific surface area of Ag-zeolite which is acquired original zeolite is identical almost, you can show effect of the disinfectant strength with optimum condition.

【0010】 When zeolite is converted to Cu-zeolite next even, p phenomenon which is similar to aforementioned Ag-zeolite depending upon concentration of the copper salt which is used for ion exchange, happens. When for example A-type or X-type zeolite (sodium-type) converting to Cu-zeolite with ion exchange reaction, at time of 1 M CuSO₄ use, Na⁺ of solid phase and it substitutes Cu²⁺, but it decreases porosity of zeolite because basic precipitation like Cu₂(SO₄)(OH)₄ simultaneously with this in zeolite solid phase precipitates, as for specific surface area there is a deficiency which is decreased considerably. In order to prevent precipitation to zeolite phase of this excessive copper, from the concentration of water solubility copper liquid which is used dilute state and maintaining below for example 0.05M are desirable. specific surface area of Cu-zeolite which is acquired original zeolite is identical almost when using CuSO₄ solution of this concentration, there is a benefit which can show the microbiocidal effect with optimum state.

【0011】 You expressed that it is precipitation of solid to zeolite solid phase at the time of conversion to Ag-zeolite and Cu-zeolite, depending upon the concentration of salts which is used for ion exchange with vicinity of the 2 to 3M, this phenomenon you cannot see salts which is used, but at the time of conversion to Zn-zeolite. Zn-zeolite which usually is used with this invention is acquired easily by using salts of above-mentioned concentration vicinity.

【0012】 上述の Ag - ゼオライト、Cu - ゼオライト及び Zn - ゼオライトへの転換のためのイオン交換反応をバッチ法で実施する際には、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材を浸漬処理すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する場合には、吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属 - ゼオライトが得られる。

【0013】 上記の金属 - ゼオライト（無水ゼオライト基準）中に占める金属の量は、銀については30重量%以下であり、好ましい範囲は0.001 ~ 5重量%にある。一方、銅及び亜鉛については金属 - ゼオライト（無水ゼオライト基準）中に占める銅又は亜鉛の量は35重量%以下であり、好ましい範囲は0.01 ~ 15重量%にある。銀銅及び亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属 - ゼオライト（無水ゼオライト基準）に対し35重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ0.001 ~ 15重量%にある。

【0014】 殺菌性ゼオライトは使用する前に要すれば乾燥処理を行なう。乾燥条件は常圧又は減圧下100 ~ 500 °C の範囲で適宜選べばよい。好ましい乾燥条件は、減圧下100 ~ 350 °C である。

【0015】 かかる抗菌性のゼオライト粒子は、特開昭62-243665 号公報記載のようにコーティングされてもよい。それによって、塗膜防水材への分散が良好になり、また塗膜防水材中での化学的安定性が向上される。

【0016】 本発明で用いるベンツイミダゾール系防カビ剤自体は公知である。好ましくは、2 - (4 - チアゾリル) - ベンツイミダゾール及び2 - メトキシカルボニルアミノベンツイミダゾールから選択される。本発明で用いるビス (2 - ビリジチオ - 1 - オキシド) 金属塩自体も公知であり、好ましくは亜鉛塩である。

【0017】 抗菌性ゼオライト及びこれら特定の有機系防カビ剤は、好ましくは夫々0.01 ~ 10重量%、特に0.1 ~ 2重量% (塗膜防水材組成物全重量に対し) で配合される。

【0018】 塗膜防水材自体も公知であり、例えば、シリコーン、ポリウレタン、アクリル系ポリマー、ネオプレン、ブチルゴム、塩化ゴム類などである。好ましくは

【0012】 When above-mentioned Ag - zeolite, executing ion exchange reaction for converting to the Cu - zeolite and Zn - zeolite with batch method, zeolite material immersion treatment should have been done making use of salts solution which possesses the above-mentioned concentration. In order to raise metal content in zeolite material, if number of times of batch processing should have been increased. On one hand, making use of salts solution which possesses the above-mentioned concentration when zeolite material is treated with column method, if the zeolite material is filled in adsorption column and passes salts solution in this metal - zeolite which is made objective easily is acquired.

【0013】 Quantity of metal which is occupied in above-mentioned metal - zeolite (anhydride zeolite reference) is 30 wt% or less concerning silver, as for desirable range there is a 0.001 to 5 weight %. On one hand, quantity of copper or zinc which is occupied in metal - zeolite (anhydride zeolite reference) concerning copper and zinc is 35 wt% or less, as for desirable range there is a 0.01 to 15 weight %. Jointly using silver copper and zinc ion, also it is possible, to utilize, in this case range total amount of metal ion may be the 35 wt% or less vis-a-vis metal - zeolite (anhydride zeolite reference), is desirable is influenced by proportion of the metal ion, but there is an approximately 0.001 to 15 weight %.

【0014】 Sterilizing zeolite before if using, it requires, does drying drying condition in range of 100 to 500 °C under ambient pressure or vacuum as needed it should have chosen. Desirable drying condition is 100 to 350 °C under vacuum.

【0015】 Zeolite particle of this antibacterial may be done, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-243665 disclosure, the coating. With that, dispersion to coating waterproof material becomes good, in addition the chemical stability in coating waterproof material improves.

【0016】 Benzimidazole fungicide itself which is used with this invention is public knowledge. It is selected from preferably, 2 -(4-thiazolyl)-benzimidazole and 2-methoxycarbonylamino benzimidazole. Also bis (2-pyridyl thio - 1 - oxide) metal salt itself which is used with this invention is public knowledge, is the preferably zinc salt.

【0017】 Antibacterial zeolite and these specific organic type fungicide, are combined with preferably respectively 0.01 to 10 weight% and the especially 0.1 to 2 wt% (In coating waterproof material composition total weight to confront).

【0018】 Also coating waterproof material itself is public knowledge, is for example silicone, polyurethane, acrylic polymer, the neoprene, butyl rubber and chlorinated rubber etc.

、シリコン系（変成シリコン系を含め）、及びエポキシ変成シリコン系塗膜防水材を用いる。

【0019】かかる公知の塗膜防水材に、本発明に従う抗菌性ゼオライト粒子及び特定の有機系防カビ剤を添加混合することによって、本発明の防カビ性塗膜防水材を調製でき、これは慣用の施行法によって使用される。

【0020】本発明において、上記の抗菌性ゼオライト粒子と上記の特定の有機系防カビ剤を併用することが特徴である。この一方のみを用いたのでは、第3群のカビの生長に有利な条件下でその生長を有効に防ぐことができない。併用によって第3群のカビの生長が驚くほど防止できた。また、第5群のカビの生長の防止がやや困難な状況が起りうるが、その場合にも本発明に従う抗菌性ゼオライト粒子と特定の有機系防カビ剤の併用は完全な防カビ性をもたすことができる。

【0021】

【実施例】

A剤組成（重量部）

エポキシ樹脂：エポコート828（油化シェルエポキシ株式会社製） 100.0

炭酸カルシウム；
40.0

酸化チタン；
20.0

ジブチルスズジラウレート；
2.0

ビニルトリメトキシシラン；
2.0

抗菌性ゼオライト（A型ゼオライト、平均粒径2 μ 、銀2.2重量%、

亜鉛9.5重量）

A剤とB剤の混合物

全量に対し0.6重量%

上記量の炭酸カルシウム、酸化チタン及び抗菌性ゼオライト、ならびにエポキシ樹脂の一部を高速攪はん機で硬練し、分散が完全になったとき、残りのエポキシ樹脂

preferably and silicone type (modified silicone system to include), and epoxy modified silicone coating waterproof material are used.

[0019] In coating waterproof material of this public knowledge, be able to manufacture antimold property coating waterproof material of the this invention by adding and mixing doing antibacterial zeolite particle and specific organic type fungicide which you follow this invention, this can be used by usual enforcement method.

[0020] Regarding to this invention, above-mentioned antibacterial zeolite particle and jointly using the above-mentioned specific organic type fungicide are feature. With using only this one side, it is not possible in growth of the mold of third group to prevent growth effectively under beneficial condition. Extent where growth of mold of third group is surprised by combined use it could prevent. In addition, prevention of growth of mold of 5th group can happen somewhat difficult status, but even in that case can jointly use the antibacterial zeolite particle and specific organic type fungicide which you follow this invention to bring the complete antimold property.

[0021]

[Working Example(s)]

A agent composition (parts by weight)

Epoxy resin; Epikote 828 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make) 100.0

Calcium carbonate; 40.0

Titanium dioxide; 20.0

Dibutyl tin laurate; 2.0

Vinyl trimethoxysilane; 2.0

Antibacterial zeolite (type A zeolite, average particle diameter 2 μ m and silver 2.2 wt%,

Zinc 9.5 weight)

In mixture total amount of A agent and B agent confronting 0.6 wt%

Calcium carbonate of above-mentioned quantity, portion of titanium dioxide and the antibacterial zeolite, and epoxy resin stiff-consistency was done with high speed stirring machine,

を配合しペーストを作った。次に酸化化合物、ビニルトリメトキシシランをいれて充分攪はんして減圧して均一なペーストを製造した。粘度調整のためにその後トルエン（全重量に対して20重量%）を添加した。

[0022]

B剤組成（重量部）

変成シリコン樹脂；カナカMSポリマー（鍾源化学工業株式会社製）100.0

炭酸カルシウム；
50.0

N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン； 2.0

アミン化合物；2,4,6-（トリスジメチルアミノメチル）フェノール 2.5

ビニルトリメトキシシラン
2.0

2-（4-チアゾリル）-ベンツイミダゾール

A剤とB剤の混合物

全量に対し0.1重量%

上記量の炭酸カルシウム、ビニルトリメトキシシラン及び2-（4-チアゾリル）-ベンツイミダゾール、ならびに変成シリコン樹脂の一部を高速度攪拌機で硬練りし、フィラーの分散が完全になったとき残りの変成シリコン樹脂全部を配合しペーストを作った。次に約100℃で30分加熱減圧下で攪拌した。最後に、アミノシラン、アミン化合物を入れて均一なペーストを製造した。粘度調整のためにトルエン（全重量に対して20重量%）を添加した。

[0023] A剤とB剤を1対1の重量割合で混合し塗膜防水材を調製した。これを20℃、65%RHにて14日間硬化させて、40×40×3mmのシートを得て、下記試験に用いた。

[0024] また、比較のために、抗菌性ゼオライト及び2-（4-チアゾリル）-ベンツイミダゾールの一方のみを含む試料、及び両方とも含まない試料も作成した。

[0025] (2) カビ発生促進試験

when dispersion becomes complete, remaining epoxy resin was combined and paste was made. Inserting tin compound and vinyl trimethoxysilane next, satisfactory agitating, vacuuming, it produced uniform paste. After that toluene (Vis-a-vis total weight 20 weight %) was added because of viscosity adjusting.

[0022]

B agent composition (parts by weight)

Modified silicone resin; Kaneka MS polymer (Kaneka Corporation (DB 69-053-5406) make) 100.0

Calcium carbonate; 50.0

N-β(aminooethyl)-γ-aminopropyl trimethoxysilane; 2.0

Amine compound; 2,4,6-(tris dimethylamino methyl) phenol 2.5

Vinyl trimethoxysilane 2.0

2-(4-thiazolyl)- benzimidazole

In composition total amount of A agent and B agent confronting 0.1 weight%

Calcium carbonate of above-mentioned quantity, portion of vinyl trimethoxysilane and the 2-(4-thiazolyl)-benzimidazole, and modified silicone resin stiff-consistency was done with high-speed stirrer, when dispersion of filler becomes complete, remaining modified silicone resin all was combined and paste was made. With approximately 100℃ it agitated next under 30 min heating and reduced pressure. Lastly, inserting aminosilane and amine compound, it produced uniform paste. toluene (Vis-a-vis total weight 20 wt%) was added because of viscosity adjusting.

[0023] A agent and B agent were mixed with weight proportion of 1-to-1 and the coating waterproof material was manufactured. 14 day hardening this with 20℃ and 65%RH, obtaining the sheet/seat of 40 X 40 X 3 mm, it used for below-mentioned test.

[0024] In addition, for comparing, it drew up also sample which includes only one side of antibacterial zeolite and 2-(4-thiazolyl)- benzimidazole and sample which does not include either or both.

[0025] (2) Mold occurrence accelerated test

下記の方法により防カビ性を試験した。

【0026】 使用した菌：第1群のアスペルギルス ニゲル

第2群のペニシリウム シトリナム

第3群のリゾプス ストロニフェル

第4群のクラドスポリウム クラドスポリオイデス

第5群のケトミウム グロボスム

培 地：下記組成の無機塩類培地を使用した。

【0027】

リン酸一カリウム	0.7 g
リン酸二カリウム	0.7 g
硝酸アンモニウム	1.0 g
硫酸マグネシウム	0.7 g
塩化ナトリウム	0.005 g
硫酸第一鉄	0.002 g
硫酸亜鉛	0.002 g
硫酸マンガン	0.001 g
寒天	15.0 g
精製水	1000 ml

栄 養 液：下記組成の栄養液を調製した。

【0028】

リン酸一カリウム	0.7 g
リン酸二カリウム	0.7 g
硝酸アンモニウム	1.0 g
硫酸マグネシウム	0.7 g
塩化ナトリウム	0.005 g
硫酸第一鉄	0.002 g

Antimold property was tested with below-mentioned method.

[0026] You used microbe: *Aspergillus niger* of first group

Penicillium citrinum of second group

Rhizopus stolonifer of third group

Cladosporium radispolia of 4th group

Chaetomium globosum of 5th group

Culture medium: Inorganic salts culture medium of below-mentioned composition was used.

[0027]

Monopotassium phosphate	0.7 g
Dipotassium phosphate	0.7 g
Ammonium nitrate	1.0 g
Magnesium sulfate	0.7 g
Sodium chloride	0.005 g
Iron(II) sulfate	0.002 g
Zinc sulfate	0.002 g
Manganese sulfate	0.001 g
Agar	15.0 g
Purified water	1000 ml

Nutrition liquid: Nutrition liquid of below-mentioned composition was manufactured.

[0028]

Monopotassium phosphate	0.7 g
Dipotassium phosphate	0.7 g
Ammonium nitrate	1.0 g
Magnesium sulfate	0.7 g
Sodium chloride	0.005 g
Iron(II) sulfate	0.002 g

硫酸亜鉛	0.002 g
硫酸マンガン	0.001 g
ぶどう糖	3.0 g
精製水	1000 ml

試験方法 : 上記の培地を20mlずつ滅菌シャーレに分注し、固化後塗膜防水材試料を上にした。

【0029】上記5種類のかびの胞子を5白金耳ずつ採り、0.005 %スルホホはく酸ジオクチルナトリウム水溶液に懸濁させた。それぞれの懸濁液をガーゼでこし、混合して混合胞子懸濁液を調製した。この液を速心分離し、上澄み液を除去した残渣に上記栄養液を添加して混合胞子懸濁栄養液を調製した。この液を試料および培地表面に、表面積40×40mmに対して0.9 mlの割合で噴霧し、培養した。

【0030】

培養条件 : 温度 28±2℃ 相対湿度 95%以上

培養期間 : 4週間

結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表 1

例 2週間	抗菌性ゼオライト 4週間	ベンツイミダゾール系
1 ++	- +++	-
2 ++	0.6 +++	-
3 ++++	- ++++	0.1
4 +	0.6 +	0.1

- : かびの発生は認められなかった。

【0032】+ : 試料表面に発生したかびは表面

Zinc sulfate	0.002 g
Manganese sulfate	0.001 g
Glucose	3.0 g
Purified water	1000 ml

Test method : Above-mentioned culture medium at a time 20 ml aliquot was done in the sterilization petri dish, coating waterproof material sample after solidification was placed on.

【0029】At a time 5 platinum loop it took spore of mold of the above-mentioned 5 types, suspension did in 0.005 % sulfosuccinic acid dioctyl sodium aqueous solution. Filter, mixing respective suspension with gauze, it manufactured mixed conidiospore suspension. centrifugal separation it did this liquid, adding above-mentioned nutrition liquid to the residue which removes supernatant, it manufactured mixed sporesuspension nutrition liquid. This liquid in sample and culture medium surface, atomization it did at ratio of the 0.9 ml vis-a-vis surface area 40 X 40 mm, cultured.

【0030】

Culture conditions : Temperature 28 +/- 2℃ relative humidity 95 % or higher

Culture time : 4 weeks

Result is shown in Table 1.

【0031】

【Table 1】

Table 1

Example	antibacterial zeolite	benzimidazole	2 weeks
1	-	-	++ ++
2	0.6	-	++ ++
3	-	0.1	++++ +++++
4	0.6	0.1	+ +

- : Occurrence of mold was not recognized.

【0032】+ : Mold which occurs in sample surface is 10 % or

積の10%以下である。

[0033] ++ : 試料表面に発生したかびは表面積の10~30%である。

[0034] +++ : 試料表面に発生したかびは表面積の30~70%である。

[0035] ++++ : 試料表面に発生したかびは表面積の70~100%である。

[0036] 上記のカビ発生促進条件において、抗菌性ゼオライトのみを添加したものの(例2)は、抗カビ性をほとんど示さなかった。生長したカビを観察したところ、ほとんどは第3群のリゾプス ストロニフェルであり、第5群のケトミウム グロボスムが少し見られた。また、ベンツイミダゾール系防カビ剤のみを添加したものの(例3)では、全く防カビ性がなかった。

[0037] ところが、この防カビ性を全く示さなかったベンツイミダゾール系防カビ剤を抗菌性ゼオライト粒子と併用したところ(例4)、顕著な防カビ性が達成された。すなわち、上記例2及び例3の結果からは予測されない優れた効果が例4において達成された。

[0038] なお、確認のために第3及び第5群の菌を試験に用いずに、第1群のアスペルギルス ニゲル、第2群のペニシリウム フロクロスム、及び第4群の3種全を用い、他は上記と同様にカビ発生促進試験を行ったところ、ベンツイミダゾール系防カビ剤単独でも2週間及び4週間共にカビの発生は認められない(一)という結果であった。つまり、第3及び第5群以外の菌に対しては、ベンツイミダゾール系防カビ剤単独でも十分効果がある。しかし、カビ発生に都合の良い条件で第3群(及び第5群)のカビを防ぐには、本願発明が有効である。

[0039] また、2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾールに代えて、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛を同量用いた実施例において、同じ結果が得られた。

lower of surface area.

[0033] ++ : Mold which occurs in sample surface is 10 to 30 % of surface area.

[0034] +++ : Mold which occurs in sample surface is 30 to 70 % of surface area.

[0035] ++++ : Mold which occurs in sample surface is 70 to 100 % of surface area.

[0036] In above-mentioned mold occurrence promotion condition, thing (Example 2) which add only antibacterial zeolite did not show mold resistance for most part. When mold which growth is done is observed, majority was the *Rhizopus stolonifer* of 3rd group, you could see the *Chaetomium globosum* of 5th group a little. In addition, with thing (example 3) which adds only benzimidazole fungicide, completely there was not an antimold property.

[0037] However, when benzimidazole fungicide which does not show this antimold property completely is jointly used with antibacterial zeolite particle (Example 4), marked antimold property was achieved. It is not estimated effect which is superior it was achieved from the namely, above-mentioned Example 2 and result of example 3 in example 4.

[0038] Furthermore, for verifying without using microbe of 3rd or the 5th group for test, as for other things when mold occurrence accelerated test was done in the same way as description above, both 2 weeks or 4 weeks occurrence of mold is not recognized even with benzimidazole fungicide alone the *Aspergillus niger* of first group, *Penicillium funiculosum* of second group, making use of the 3 kinds all of 4th group, (-) with it was a result which is said. In other words, there is a fully effect even with benzimidazole fungicide alone vis-a-vis microbe other than 3rd and 5th group. But, to prevent mold of third group (and 5th group) with condition whose are convenient to mold occurrence, invention of this application is effective.

[0039] In addition, replacing to 2-(4-thiazolyl)-benzimidazole, same result acquired in the Working Example which same amount it uses bis(2-pyridyl thio-1-oxide) zinc.

PaterraTM Instant MT's of Japanese Patents

Session No. 36 for PG.DRopp (Individual)

This account belongs to
Ms. Debbie Ropp of Procter
& Gamble Company

Step 1 Get Order Form	Step 2 Enter Order	Step 3 Confirm Order	Step 4 View and Download Results
--	-----------------------	-------------------------	-------------------------------------

Return to session start	Entry	Ordered Document	MT or Copy	Ref	Time Ordered	Time Completed	Output File
Results for this session	6-256689	JP 1994-256689A	MT		7/17/00 9:59:54 AM	7/17/00 10:00:40 AM	06256689_MT.pdf
Results for earlier sessions							
Review account							
End this session and return to home page							